太和钒钛磁铁矿物相分析计算和判定*

杨振声 钱 洁

（山西省冶金研究所）

本文通过化学分析计算得出，太和磁铁矿在显微镜下所见的网状结构相不是钛铁晶石而是钛铁矿；并且推导出判断钒钛磁铁矿中TiO_2存在形式的判别式$Q=\frac{b}{c}x+\frac{b+c-a-M}{c}$。以此公式确定了钒钛磁铁矿中主要以钛铁矿或钛铁晶石存在的TiO_2的x值范围。以攀西地区其他几种矿石为例，对判别式的可行性进行了验证。结果与该矿区的鉴定相一致。

对太和铁精矿颗粒呈现规则的网状结构，以前认为是钛铁晶石，但最近有人提出这种结构有的不是钛铁晶石，而是钛铁矿。针对这个问题，本文对太和矿的物相组成进行了计算和判定。

一、计算的依据

1.太和铁精矿成分见表1。

2.镜下观察结果

太和铁精矿成份（%） 表1

成份	TFe	FeO	SiO_2	Co_2O	Al_2O_3	MgO	TiO_2	V_2O_5	MnO	P
精矿粉	56.89	24.41	0.60	0.08	0.42	1.23	13.12	0.63	0.33	0.0042

镜下观察可以看出：

（1）钒钛磁铁矿固溶体复合相：磁铁矿、钛铁晶石、镁铝尖晶石；

（2）钛铁矿；

（3）少量辉石、橄榄石、长石等。

其中钒钛磁铁矿固溶体复合相占整个矿相的96%以上。在固溶体复合相中，磁铁矿形成矿物颗粒的白色基体上有黑灰色网状结构存在，这种网状结构，以前被认为是钛铁晶石（Fe_2TiO_4），见图1。

图1 太和矿 ×800

3.X-射线衍射结果

---

*指导教师蔡博

在HZG—4 A型 X-射线衍射仪上，对太和铁精矿矿粉的物相组成进行了测定，结果如表 2 所示。

由表 2 可知，太和铁精矿主要由磁铁矿和钛铁矿组成。这和镜下观察结果相矛盾。为了解释这个矛盾，进行了分析计算。

X-射线衍射结果　　表 2

(11—614)Fe_3O_4卡片			实验值		(3—078)$FeTiO_3$卡片			实验值	
D_A	I/I_1	hkl	D_A	I/I_1	D_A	I/I_1	hkl	D_A	I/I_1
4.850	40	111	4.870	15	3.73	50	102	3.745	50
2.966	70	220	2.968	31	2.74	100	104	2.743	100
2.530	100	311	2.533	100	2.54	85	110	和Fe_3O_4重合	
2.419	10	222	2.422	11	2.23	70	113	2.23	60
2.096	70	400	2.099	38	1.85	85	204	1.864	72
1.712	60	422	1.710	37	1.72	100	116	1.723	100
1.614	85	333	1.614	44	1.63	50	108	1.63	40
1.483	85	440	1.484	68	1.50	85	214	1.50	50
1.327	20	620	1.328	11	1.47	85	300	1.47	80
1.269	30	533	1.271	20	1.34	70	1010	1.345	20
					1.27	60	220	1.270	30

二、分析计算

参照表 1，计算出各氧化物的分子数，如表 3 所示。

太和精矿各氧化物分子数　　表 3

氧化物	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	TiO_2	V_2O_3	MnO	P_2O_5
成份，%	54.14	24.41	0.60	0.08	2.42	1.23	13.12	0.52	0.33	0.012
分子数	0.3384	0.3390	0.0100	0.0014	0.0410	0.305	0.1640	0.0035	0.0046	0.0001

1.计算的前提假设

（1）矿石中没有单独的TiO_2相(金红石、锐钛矿）存在；

（2）矿石中没有铁板钛矿(Fe_2TiO_5)存在；

（3）TiO_2全部以钛铁矿($FeTiO_3$)和钛铁晶石（Fe_2TiO_4）的形式存在；

（4）Al，Mg，Ca，Si等氧化物含量不多，相互化合后对主要相组成影响不大。

2.分析计算

根据物质平衡可以列出：

$$\Sigma(n_{FeO}) = (n_{FeO})_{FeTiO_3} + (n_{FeO})_{Fe_2TiO_4} + (n_{FeO})_{Fe_3O_4} \quad (1)$$

$$\Sigma(n_{TiO_2}) = (n_{TiO_2})_{FeTiO_3} + (n_{TiO_2})_{Fe_2TiO_4} \quad (2)$$

设：$(X_{TiO_2})_{FeTiO_3}$，$(X_{TiO_2})_{Fe_2TiO_4}$分别表示$FeTiO_3$，Fe_2TiO_4中TiO_2占整个TiO_2的分子分数，则：

$$(X_{TiO_2})_{FeTiO_3} + (X_{TiO_2})_{Fe_2TiO_4} = 1 \quad (3)$$

$$\therefore (n_{FeO})_{FeTiO_3} + (n_{FeO})_{Fe_2TiO_4} = \Sigma(n_{TiO_2})\left[1 + (X_{TiO_2})_{Fe_2TiO_4}\right] \quad (4)$$

设 $x = (X_{TiO_2})_{Fe_2TiO_4}$，并将（4）式代入（1）式得：

$$\Sigma(n_{FeO}) = (n_{FeO})_{Fe_3O_4} + (1+x)\Sigma(n_{TiO_2}) \quad (5)$$

令$y = (n_{FeO})_{Fe_3O_4}$，代入表3数据并整理得：

$$y = 0.175 - 0.164x \quad (6)$$

上式表明Fe_3O_4中FeO分子数和Fe_2TiO_4中TiO_2分子数的关系。可到底有多少分子数生成了Fe_3O_4，用化验方法是难以测定的，故还需进行以下换算。

又设：$Z = n'_{Fe_2O_3}$——表示除结合成Fe_3O_4以外的“自由”Fe_2O_3分子数。因为：

$$\Sigma(n_{Fe_2O_3}) = (n_{FeO})_{Fe_3O_4} + n'_{Fe_2O_3} = y + Z$$

据表3数据，$\Sigma(n_{Fe_2O_3}) = 0.3384$

则 $y = 0.3384 - Z$

将上式代入式（6）得：

$$Z = 0.164x + 0.1634 \quad (7)$$

即：$\dfrac{Z}{\Sigma(n_{Fe_2O_3})} = 0.4846x + 0.4829$

令：$Q = \dfrac{Z}{\Sigma(n_{Fe_2O_3})}$——表示“自由”的$Fe_2O_3$分子数占总$Fe_2O_3$分子数的百分比。

故 $Q = 0.4846x + 0.4829 \quad (8)$

此式表明Fe_2TiO_4中TiO_2分子分数和未结合成Fe_3O_4的“自由”Fe_2O_3分子分数之间的关系。因而可以通过镜下观察确定Fe_2O_3来确定Fe_2TiO_4。

为了便于分析，根据式（6，7，8），把FeO和Fe_2O_3在各化合物中的分配，按x变化值进行计算，其结果列入表4。

由表4可看出，如果认为TiO_2主要以钛铁晶石形式存在，则相当于x值约在0.7

铁氧化物在各化合物中的分配 表4

x	$(^{n}FeO)Fe_2TiO_4$	$(^{n}FeO)FeTiO_3$	$(^{n}FeO)Fe_3O_4$	$(^{n}Fe_2O_3)Fe_3O_4$	$^{n'}Fe_2O_3$	Q，%
1.0	0.3280	0	0.0110	0.0110	0.3274	96.75
0.9	0.2952	0.0164	0.0274	0.0274	0.3110	91.90
0.8	0.2624	0.0328	0.0438	0.0438	0.2946	87.06
0.7	0.2296	0.0492	0.0602	0.0602	0.2782	82.21
0.6	0.1968	0.0656	0.0766	0.0766	0.2618	77.36
0.5	0.1640	0.0820	0.0930	0.0930	0.2454	72.52
0.4	0.1312	0.0984	0.1094	0.1094	0.2290	67.67
0.3	0.0984	0.1148	0.1258	0.1258	0.2126	62.83
0.2	0.0656	0.1312	0.1422	0.1422	0.1962	57.98
0.1	0.0328	0.1476	0.1586	0.1586	0.1798	53.13
0	0	0.1640	0.1750	0.1750	0.1634	48.29

～1.0的范围内变化，那么精矿中必然会有82～96%的Fe_2O_3没有被结合成Fe_3O_4而呈"自由"态存在。这与太和矿主要以磁铁矿存在的事实相矛盾。所以说太和磁铁矿中TiO_2主要以钛铁晶石的形式存在是不可能的，显然，精矿中的TiO_2应主要以钛铁矿的形式存在。这正好和前面X-射线衍射结果相符合。

总括以上计算，可以得出：

$$Q=\frac{b}{c}x+\frac{c+b-a}{c} \qquad (9)$$

式中：a ——FeO总的分子数；

b ——TiO_2总的分子数；

c ——Fe_2O_3总的分子数。

式（9）没有考虑其它氧化物的影响。若考虑其它氧化物的影响，可加一校正数M。

$$Q=\frac{b}{c}x+\frac{b+c-a-M}{c} \qquad (10)$$

式中：M＝其它*碱性氧化物分子数之和
－其它*酸性氧化物分子数之和。

下面举例说明该公式的具体应用。

例1 攀枝花朱家包包某矿区精矿成份表5[1]。

精矿成份分析　　表5

氧化物	V_2O_5	P_2O_5	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
成份，%	0.40	0.10	14.45	0.36	38.24	0.076	3.50	35.86	0.42	0.57	3.02
分子数	0.0026	0.0007	0.1805	0.0060	0.2388	0.0005	0.0343	0.4978	0.0059	0.0100	0.0757

由表5可知：a＝0.4978，b＝0.1805，c＝0.2388。

$$M=0.0755+0.01+0.0059-0.0343-0.006-0.0025-0.0007-0.0025=0.0464$$

$$\therefore Q=0.755x-0.524 \qquad (11)$$

由式（11）可知，当X＝0.7左右时，Q＝0即当精矿中TiO_2有70%以钛铁晶石存在时，已经没有"自由"Fe_2O_3了。x的变化范围为0.7—1.0。所以该矿区的铁精矿中TiO_2应主要以钛铁晶石存在。这和最近该矿区物质成份调查报告结果[1]是一致的。

综合上述可知，钒钛磁铁矿中TiO_2的主要存在形式的判断原则是：

$$Q=0\begin{cases}x>0.6\text{时，}TiO_2\text{主要以钛铁晶石存在；}\\ x<0.4\text{时，}TiO_2\text{主要以钛铁矿存在；}\\ 0.4\leqslant x\leqslant 0.6\text{时，钛铁矿和钛铁晶石相差不多。}\end{cases}$$

例2 红格北矿区钒钛磁铁矿（样号NE23）精矿成份[1]见表6。

红格北矿成分分析　　表6

氧化物	V_2O_5	P_2O_5	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
成分，%	0.67	0.016	10.85	1.18	49.16	0.99	3.10	31.09	0.24	0.21	2.33
分子数	0.0037	0.0001	0.1350	0.0197	0.3072	0.0066	0.0302	0.4320	0.0034	0.0037	0.0583

*指除了FeO，Fe_2O_3，TiO_2以外的氧化物

计算出：$Q=0.44x+0.019$

当$Q=0$时，$x=-0.043<0.4$

所以矿石中TiO_2主要以钛铁矿形式存在。这和该区最近调查报告结果〔1〕相一致。

例3 红格南矿区钒钛磁铁矿（样号L24）精矿成份〔1〕见表7。

红格南矿成分分析 表7

氧化物	V_2O_5	P_2O_5	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
成分，%	0.64	0.01	11.43	1.66	41.20	3.20	2.35	33.93	0.44	0.06	4.36
分子数	0.0035	0.0001	0.1430	0.0277	0.2573	0.0210	0.0230	0.4715	0.0062	0.0011	0.1090

计算出：$Q=0.556x-0.434$

当$Q=0$时，$x=0.78>0.6$

矿石中TiO_2主要以钛铁晶石存在。这和该区调查报告的结果〔1〕相一致。

从上述计算可以看出，钒钛磁铁矿中TiO_2的存在形式主要决定于矿石中Fe_2O_3的分子数比值，即和矿石的氧化度有关。对太和矿，n_{FeO}与$n_{Fe_2O_3}$比值小，故TiO_2主要以钛铁矿形式存在，而朱家包包矿中n_{FeO}与$n_{Fe_2O_3}$比值较大，则TiO_2主要以钛铁晶石形式存在。

三、结论

1.在太和钒钛磁铁矿中，TiO_2主要以钛铁矿的形式存在。

2.用$Q=\frac{b}{c}x+\frac{b+c-a-M}{c}$可以初步判断钛磁铁矿中$TiO_2$的主要存在形式。

致谢

本工作得到了黄开华、瞿存德等同志大力支持和帮助，特表示感谢。

参考文献

〔1〕四川省地质局攀枝花地质综合研究队，地质部矿床地区研究所，攀枝花—西昌地区钒钛磁铁矿共生矿物质成份研究报告，1980、7，98

（上接第38页）

3.试样尺寸与形状对开裂阻力也存在较大的影响，尺寸大的试样开裂时间比尺寸小的长，圆形试样的开裂时间比扁试样的长。

4.国外曾有大试样先于小试样断裂的报道〔6〕，这一点有待进一步加以研究。

参考文献

〔1〕Ishizawa, Y. etal, Proc. of JIMIS—2, Hydrogen in Metals, 1980, 625

〔2〕攀枝花钢铁研究院情报室，译自Stahl und Elsen, 87 (1967)

〔3〕Dvoracek, D.M., Suefide Stress Corrosion Cracking of Steels

〔4〕Radovic, O. and Popa, M.V., Corrosion, Vol.137, 8(1981), 443

〔5〕氢在金属中的作用——国际学术会议论文介绍，1972

〔6〕Porkchs, R.N., Stress Corrosion on Test Methods